

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-279001

(43)Date of publication of application : 04.10.1994

(51)Int.Cl.

C01B 3/32

B01J 23/80

C10K 3/04

H01M 8/06

(21)Application number : 05-068193

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.1993

(72)Inventor : MATSUMOTO HIROTO
IIDA HIROSHI

(54) PRODUCTION OF HYDROGEN-CONTAINING GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a process for the production of a hydrogen-containing gas in high efficiency at a low cost while keeping high methanol conversion and suppressing the production of CO and suitable for the production of a fuel for solid polymer fuel cell, phosphate-type fuel cell, etc.

CONSTITUTION: A hydrogen-containing gas is produced by mixing methanol with oxygen and water to obtain a mixture containing 0.01-0.5mol of oxygen based on 1mol of methanol, introducing the mixture into a catalyst layer heated at $\geq 100^{\circ}\text{C}$ to effect the reaction of the components and adjusting the outlet temperature of the catalyst layer to $\leq 200^{\circ}\text{C}$ when the above reaction teaches a stationary state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279001

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/32	A			
B 0 1 J 23/80				
C 1 0 K 3/04		7106-4H		
H 0 1 M 8/06	R			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-68193

(22)出願日 平成5年(1993)3月26日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 松本 寛人

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 飯田 博

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 福村 直樹

(54)【発明の名称】 水素含有ガスの製造方法

(57)【要約】

【目的】 この発明は、固体高分子燃料電池、リン酸型燃料電池等の燃料製造に好適であり、高いメタノール転化率を維持しつつCOの生成を低く抑えることができ、経済的にかつ効率よく水素含有ガスを製造することができる水素含有ガスの製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 前記目的を達成するための請求項1に記載の発明は、メタノール1モルに対し酸素が0.01~0.5モルの割合になるようにメタノールと酸素と水とを共存させた後、これを予め100℃以上に加熱した触媒層に導入して反応させ、前記反応が定常状態になった後に前記触媒層の出口温度を200℃以下にすることを特徴とする水素含有ガスの製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 あらかじめ100℃以上に加熱された触媒層に、メタノールとメタノール1モルに対して0.01～0.5モルの酸素と水とを導入して反応を行い、前記反応が定常状態になった後に前記触媒層における出口部の温度を200℃以下に調整することを特徴とする水素含有ガスの製造方法。

【請求項2】 触媒層に導入する酸素がメタノール1モルに対し0.25～0.5モルの割合である前記請求項1に記載の水素含有ガスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、水素含有ガスの製造方法に関し、更に詳しくは、固体高分子燃料電池、リン酸型燃料電池等の燃料製造等に好適であり、高いメタノール転化率を維持しつつCOの生成を低く抑えることができ、経済的にかつ効率よく水素含有ガスを製造することができる水素含有ガスの製造方法に関する。

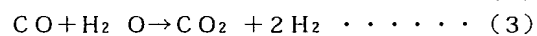
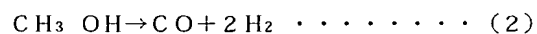
【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 従来より、メタノールと水とを原料として水素含有ガスを製造する方法が知られている。この方法は、燃料電池の燃料製造、オンサイト水素製造等のプロセスに用いられている。前記燃料電池の燃料製造等のプロセスにおいては、そのプロセスにおける阻害物質の生成をできる限り抑えると共に効率を高く維持することが要求される。

【0003】 前記燃料電池の燃料製造等のプロセスにおいては、COがそのプロセスにおける反応の阻害物質になることが知られている。ところが、かかる水素含有ガスの製造方法によるとCOが生成するので、この方法を前記燃料電池の燃料製造等に用いる場合には、COの生成をできる限り低く抑えることが必要とされる。具体的には、例えばリン酸型燃料電池の燃料製造においてはCOの生成を1%以下に抑えることが必要とされ、固体高分子燃料電池の燃料製造においてはCOの生成を数十ppm以下に抑えることが必要とされる。

【0004】 ところで、従来における、かかる水素含有ガスの製造方法として、メタノールと水とを原料とし、銅系触媒を用いて水素含有ガスを製造する方法が知られている。この方法の反応は、以下の式(1)で表わされ、その素反応は式(2)及び式(3)で表わされる。

【0005】



上記反応において、式(2)の反応は吸熱反応であるので、メタノールの転化率を向上させるためには反応温度を高くする必要がある。一方、式(3)の反応は発熱反応であるので、高温条件下では反応が進行しないでCOが多く残存してしまうことになる。したがって、この反

応においてCO濃度を低下させるためには、水/メタノール比を増大させるか、あるいは低温条件下で反応を行なうことが必要になる。

【0006】 しかしながら、前記水/メタノール比を増大させる方法では、原料である水を気化させなければならないので、そのためのコスト及びエネルギーが増大し経済的でないという問題がある。

【0007】 そこで、前記低温条件下でも高い活性を有する触媒を用いることにより、低い反応温度で水素含有ガスを製造する方法が検討されている。例えば、特開平4-139001号公報においては、低温高活性な銅、亜鉛、クロム、鉄等を触媒として用い、水とメタノールとの比(水/メタノール)が1.2である原料を230℃で反応させると、メタノール転化率を98.3%と高く維持すると共に、CO濃度が1.3%と低く抑えることができる旨が示されている。

【0008】 しかし、現在のところ、前記公報に記載された前記結果が限界であり、これ以上COが生成する濃度を低く抑えることはできないのが実情である。したがって、低温高活性な触媒を用いる前記公報に記載された方法においても、高いメタノール転化率を維持しつつ大幅なCO濃度の低減を期待することができないという問題がある。

【0009】 一方、メタノール水蒸気改質時に酸素を共存させ、銅系あるいは貴金属系触媒の存在下で反応させて水素含有ガスを製造する方法が、例えば特開昭61-127601号公報、特開平2-116603号公報等に開示されている。しかし、これらの公報には、CO濃度の低減に関する、又は、高いメタノール転化率に関する記載はなく、これらの方法では、高いメタノール転化率を維持しつつCOの生成を低く抑えることはできないという問題がある。

【0010】 この発明は、前記問題を解決すると共に、固体高分子燃料電池、リン酸型燃料電池等の燃料製造に好適であり、高いメタノール転化率を維持しつつCOの生成を低く抑えることができ、経済的にかつ効率よく水素含有ガスを製造することができる水素含有ガスの製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するための前記請求項1に記載の発明は、あらかじめ100℃以上に加熱された触媒層に、メタノールとメタノール1モルに対して0.01～0.5モルの酸素と水とを導入して反応を行い、前記反応が定常状態になった後に前記触媒層における出口部の温度を200℃以下に調整することを特徴とする水素含有ガスの製造方法であり、請求項2に記載の発明は、触媒層に導入する酸素がメタノール1モルに対し0.25～0.5モルの割合である前記請求項1に記載の水素含有ガスの製造方法である。

【0012】 以下、この発明に係る水素含有ガスの製造

方法につき詳細に説明する。

【0013】この発明においては、先ず、メタノール1モルに対し酸素が所定の割合になるように、メタノールと酸素と水とを含有する原料を調製する。

【0014】前記メタノールおよび水としては、それぞれ純品を用いても良く、また、メタノール水溶液として用いても良い。酸素は、純酸素ガスを用いても良く、また窒素、アルゴンなどの不活性ガスと酸素とを混合して得られる酸素含有ガス、あるいは空気を用いても良い。

【0015】酸素のメタノールに対する割合としては、通常、メタノール1モルに対し酸素が0.01~0.5モルであり、好ましくはメタノール1モルに対し酸素が0.25~0.5モルである。前記メタノール1モルに対し酸素の割合が前記範囲内にあると、COの生成を低く抑えることができ、水素発生量の低下を抑えることができる。

【0016】また、水の割合は、通常メタノール1モルに対し1.0~2.5モルであり、好ましくはメタノール1モルに対し1.2~2.0モルである。水の割合が前記範囲内にあると、COの生成を少なくすることができる。なお、水の割合が、メタノール1モルに対し、1.0モル未満であるとCOの除去が充分でないことがあり、一方、2.5モルを越えると水の気化のために使用されるエネルギーが増大し、経済的でなく、効率が低下することがある。

【0017】メタノール、酸素および水を触媒層に供給する方法としては、触媒層においてこれら三者が共存する状態になる限りいかなる供給方法であっても良く、たとえば、メタノールおよび水を、共に又は別々に適宜の方法により加熱して気化させた蒸気に酸素を供給して得られる原料ガスを触媒層に供給する方法を挙げることができる。具体的には、例えば、メタノールおよび水をそれぞれ別の蒸発器を用いてガス化させた後、これに空気を混合することにより原料ガスを得、この原料ガスを触媒層に供給する方法、メタノール水溶液を蒸発器を用いてガス化させ、メタノールと水とを含有する混合ガスを調製し、この混合ガスに酸素含有ガスを混合させることにより原料ガスを調製してこれを触媒層に供給する方法を挙げることができる。この外に、触媒層に、メタノールの気化物、水蒸気、酸素ガスもしくは酸素含有ガスを別々に触媒層に供給する方法、メタノール水溶液を気化させた蒸気と酸素または酸素含有ガスとを触媒層に供給する方法を挙げることでもできる。

【0018】この発明においては、次に、前記メタノール、酸素および水を、予め100℃以上に加熱した触媒層に導入し、これらを反応させ、前記反応が定常状態になった後に前記触媒層における出口部の温度を200℃以下にすることにより水素含有ガスを製造する。

【0019】前記触媒層としては、例えば、適宜に選択したそれ自体公知の改質器等の反応器に充填された触媒

層、ハニカムに担持された触媒層、又は反応管内部の管壁に担持された触媒層等を挙げることができる。

【0020】前記触媒層を構成する触媒としては、一般にメタノール水蒸気改質反応に使用することができる触媒であれば特に制限はなく、例えば、銅含有触媒、V I I I族金属担持触媒等を挙げることができる。

【0021】前記銅含有触媒としては、例えばCuO-MeO_x（ただし、式中、MeO_xは金属酸化物を表わし、MeはMn、Si等の金属を表わす。）で表わされる酸化銅混練触媒、Cuイオン交換MeO_x（ただし、式中、MeO_xはSiO₂、ZnO₂、Al₂O₃等の金属酸化物を表わす。）で表わされる銅イオン交換触媒、Cu/Al₂O₃、Cu/SiO₂等の酸化銅担持触媒、CuO・ZnO、CuO・ZnO・Al₂O₃、CuO・Cr₂O₃、CuO・NiO、CuO・NiO・ZnO等の銅含有共沈触媒を挙げることができる。

【0022】前記V I I I族金属担持触媒としては、例えばCo、Ni、Pt、Pd等の金属と、SiO₂、ZrO₂、Al₂O₃等の金属酸化物とを有する触媒を挙げることができる。

【0023】これらの中でも好ましいのは銅含有触媒であり、特に好ましいのは銅含有共沈触媒である。これらは、低温での活性が高く、かつアルデヒド、ギ酸等の副生を少なくすることができる点で好ましい。

【0024】前記銅含有触媒としては、例えば、銅-ニッケル-亜鉛の組合せからなる銅含有触媒を、前記銅含有共沈触媒としては、例えば、銅-コバルト-亜鉛の組合せ又は銅-ニッケル-ランタンの組合せからなる銅含有共沈触媒を挙げることができる。

【0025】前記銅-ニッケル-亜鉛の組合せからなる銅含有触媒としては、例えば、銅が5~30重量%、ニッケルが5~50重量%および亜鉛が30~90重量%それぞれ含まれる合金を展開することにより、触媒として不活性な亜鉛をアルカリで溶出してなる銅含有触媒を挙げることができる。前記亜鉛の溶出量は、通常、前記合金中の亜鉛の含有量の10~90重量%である。前記展開は、通常20~100℃の温度下に、前記合金を、例えばカ性ソーダ水溶液、カ性カリ水溶液、炭酸カリウム水溶液等のアルカリ溶液で処理する通常の展開法に従って行なうことができる。

【0026】前記展開により得られる展開合金中の、銅、ニッケルおよび亜鉛の含有割合は、銅が10~50重量%、ニッケルが20~80重量%および亜鉛が10~60重量%である。前記銅、ニッケルおよび亜鉛の含有量が前記範囲内にあると、活性を長く維持することができると共に、副生物の生成を低く抑えることができるので好ましい。

【0027】この銅含有触媒は、前記展開合金を、例えば分離し、水洗し、乾燥し、成形し、還元することにより調製することができる。

【0028】前記分離は、例えば過、遠心分離、デカンテーション等の通常の固液分離方法により行なうことができる。前記水洗は、前記アルカリ溶液の除去を目的とし、例えば蒸留水又はイオン交換水を用いた傾斜法により行なうことができる。前記乾燥は、3～12時間風乾することにより行なうことができる。前記成形は、例えばプレス成形法、打錠成形法等により、前記展開合金に滑剤としてグラファイトを加えた後、錠剤状、ペレット状、粒状、細片状、板状等の種々の形状に行なうことができる。前記還元は、通常、200～500℃の水素雰囲気下で行なうことができ、また、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガスを用いて希釈して行なうことができる。

【0029】前記銅-コバルト-亜鉛の組合せからなる銅含有共沈触媒としては、例えば、それぞれの元素の割合、即ち原子比がCu:Co:Zn=1:0.01～50:0.1～1,000、好ましくはCu:Co:Zn=1:1～10:1～20である銅含有共沈触媒を挙げることができる。前記原子比が前記範囲内にあると、所望の性能を有する銅含有共沈触媒を得ることができるので好ましい。

【0030】また、前記銅-ニッケル-ランタンの組合せからなる銅含有共沈触媒としては、例えば、それぞれの元素の割合、即ち原子比がCu:Ni:La=1:0.01～50:0.1～1,000、好ましくはCu:Ni:La=1:1～10:1～20である銅含有共沈触媒を挙げることができる。前記原子比が前記範囲内にあると、所望の性能を有する銅含有共沈触媒を得ることができるので好ましい。

【0031】銅含有共沈触媒に含まれる前記各元素は、通常、水溶性の塩から得ることができる。そのような塩としては、例えば硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩、ギ酸塩等を挙げることができる。更に具体的には、硝酸銅、酢酸銅、硫酸銅、シュウ酸銅、ギ酸銅、硝酸コバルト、酢酸コバルト、硫酸コバルト、シュウ酸コバルト、ギ酸コバルト、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、硫酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、ギ酸亜鉛、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、硫酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ギ酸ニッケル、硝酸ランタン、酢酸ランタン、硫酸ランタン、シュウ酸ランタン、ギ酸ランタン等を挙げることができる。

【0032】これらの銅含有共沈触媒の調製について、以下に説明する。

【0033】まず、銅の水溶性塩とコバルトの水溶性塩と亜鉛の水溶性塩との混液、又は銅の水溶性塩とニッケルの水溶性塩とランタンの水溶性塩との混液および沈澱剤(炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸性ソーダ、酸性カリ等)の水溶液と混合して沈澱を析出させる。

【0034】前記混液の水溶性塩の濃度としては、通常0.1～10モル/Lであり、好ましくは0.5～5モル/Lである。また、前記沈澱剤としては、特に制限は

ないが炭酸ナトリウムが好ましい。そして、前記水溶液の沈澱剤の濃度としては、0.05～5モル/Lが好ましい。前記混液と沈澱剤水溶液との液量比(容量比)としては、0.1～10が好ましい。前記混液と沈澱剤水溶液とを混合する際の両液の温度としては、通常50～90℃であり、好ましくは60～85℃である。前記混液と沈澱剤水溶液との混合は、迅速に行うのが好ましい。

【0035】混合後、混合液を熟成させる。共沈生成直後の新しい沈澱は母液と接触させておくと、沈澱粒子は更に成長して大きくなり、沈澱の尖った部分やエッジ等が消えて平滑になることが知られており、熟成により均一な粒子の沈澱が得られるようになる。また、熟成時に、溶液のpHが変化することから、結晶構造や化学組成が変化していると考えられ、再現性のよい触媒を得るためにも熟成操作が必要である。前記熟成条件としては、温度が50～90℃、熟成時間が1～10時間、pHが8～11が好ましい。

【0036】以上のようにして得られた共沈物を水洗した後、乾燥し、十分に焼成することにより、銅含有共沈触媒を得ることができる。前記乾燥の温度としては、通常100～120℃であり、前記乾燥の時間としては、通常5～20時間である。また、前記焼成の温度としては、通常300～600℃であり、前記焼成の時間としては、通常1～10時間である。

【0037】前記触媒層の長さおよび断面積は、リアクターの伝熱、原料の供給速度、反応圧力等の条件により適宜に選択することができる。

【0038】この発明においては、前記メタノール、酸素および水を前記触媒層に導入する前に、前記触媒層を予め100℃以上に加熱しておく。前記触媒層を予め100℃以上に加熱するには、例えば、触媒層たる改質器又は反応管を、設定した温度に自動的に加熱することができる自動制御機能付きの電気炉等の加熱装置の内部に配置し、前記加熱装置から前記触媒層に熱を供給する方法を採用することができる。なお、前記加熱はN₂ガス雰囲気下で行なうのが好ましい。前記触媒層の温度は、例えば前記触媒層に熱電対の保護管を挿入し、前記保護管に熱電対を挿入することにより測定することができる。

【0039】この発明においては、前記触媒層を100℃以上に加熱した後に、前記触媒層に水素還元等の処理を適宜に行なうことができる。

【0040】前記触媒層への前記原料ガスの導入は、例えば圧送、ブロー等により行なうことができる。

【0041】前記触媒層において前記原料ガスを反応させる際の圧力としては、通常、常圧～30Kg/cm²Gであり、好ましくは常圧～10Kg/cm²Gである。前記圧力が前記範囲内にあると、メタノールの転化率を高く維持することができるので好ましい。また、原

料の供給速度（ガス空間速度）としては、通常100～100,000（h⁻¹）であり、好ましくは1,000～10,000（h⁻¹）である。

【0042】この発明においては、前記触媒層における前記原料ガスの反応が定常状態になった後に、前記触媒層における出口部の温度を200℃以下にする。前記定常状態とは、触媒層における温度分布の変化が安定した状態をいう。前記触媒層における出口部の温度を200℃以下にするには、例えば、前記触媒層を内部に収容する加熱装置の熱供給量を低下させる方法又はその熱供給を停止する方法、冷却水等を用いる方法等を適宜に選択



前記式（4）の反応は大きな発熱反応であるので、この反応により前記触媒層における入口部の温度が上昇する。この発熱反応により生じた熱により、前記式（2）で表わされる吸熱反応が促進され、触媒層に導入したメタノールがほぼ完全に転化する。

【0046】このとき、触媒層の加熱温度が100℃未満であると、前記式（4）で表わされる反応が十分に進行せず、この反応により生じる熱を前記式（2）で表わされる吸熱反応に十分に供給することができないので、前記式（2）で表わされる反応を促進させることができず、メタノールの転化率を高くすることができない。また、酸素の割合がメタノール1モルに対し0.01モル未満であると、前記式（4）で表わされる発熱反応が十分に起こらないので、前記式（4）で表わされる発熱反応により生じる熱を前記式（2）で表わされる吸熱反応に十分に供給することができず、メタノールの水素への転化が充分でないことがある。一方、0.5モルを越えると、前記式（4）で表わされる発熱反応にメタノールを多量に消費してしまい、前記式（2）で表わされる吸熱反応から生成する水素の量が大きく減少し、水素の生成効率が低下することがあるので好ましくない。

【0047】その後、前記式（4）で表わされる反応による発熱と、前記式（2）で表わされる反応による吸熱とが平衡し、触媒層の温度分布が安定し、触媒層は定常状態になる。

【0048】続いて、適宜にの方法により200℃以下にその温度が維持された触媒層の出口付近（以下、触媒層における出口部と称する。）において、主に前記式

（3）で表わされる反応が進行し、水素含有ガスが生成する。

【0049】このとき、触媒層における出口部の温度が200℃よりも大きいと、発熱反応である前記（3）で表わされる反応が進行しにくくなり、副生物たるCOをCO₂に転化することができず、COの量を低減することができないことがある。なお、触媒層における出口部の温度の下限は、前記式（2）で表わされる吸熱反応が進行しうる温度の下限と一致する。

【0050】この発明における、経済的に水素含有ガス

することができる。これらの中でも、加熱装置の熱供給量を低下させる方法およびその熱供給を停止する方法が、冷却装置などを設ける必要もないので好ましい。

【0043】次に、この発明における、水素含有ガスが生成する反応の機構について説明する。

【0044】先ず、予め100℃以上に加熱した触媒層に、原料たるメタノール、酸素および水を含む原料ガスを導入すると、触媒層の入口付近（以下、触媒層における入口部と称する。）の触媒上で、メタノールと酸素とが以下に示される式（4）のように反応する。

【0045】

を製造することができる態様としては、触媒層における出口部の温度を200℃以下にする際に、加熱装置からの熱供給を停止して電力消費を抑えつつ、水素含有ガスの生成反応を進行させる態様である。

【0051】この場合、外部から触媒層に熱が供給されない上に前記式（2）で表わされる吸熱反応により触媒層の熱が消費されるので、そのまま熱が消費され続けて触媒層の温度が低下すると、吸熱反応である前記式

（2）で表わされる反応は進行しなくなり、メタノールの転化率が低下し、水素含有ガスの生成量が低下する。しかし、外部からの熱供給を停止しても、前記式（4）で表わされる発熱反応により生じる熱量（a）が前記式（2）の吸熱反応で消費される熱量（b）よりも大きい状態（a ≥ b）に維持することができれば、前記式（2）で表わされる反応の進行を阻害せず、メタノールの転化率を低下させることなく水素含有ガスを製造することができる。a ≥ bとするための、原料ガスにおける酸素の割合はメタノール1モルに対し0.25～0.5モルである。

【0052】以上のように、この発明によると、高いメタノール転化率を維持しつつCOの生成を低く抑えることができ、また外部から供給する熱量を少なくすることができるので、経済的にかつ効率よく水素含有ガスを製造することができる。

【0053】

【実施例】以下に、この発明の実施例について説明する。なお、この発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0054】（触媒の調製）硝酸銅（3水塩）と硝酸亜鉛（6水塩）と硝酸アルミニウム（9水塩）とを含む水溶液に、炭酸ナトリウム水溶液を添加し、沈澱物を生成させた。その後、この沈澱物を濾過し水洗した。得られた沈澱物を120℃の温度下で約12時間乾燥させた後、450℃で2時間焼成して、銅-亜鉛-アルミニウムの組合せからなる銅含有共沈触媒を調製した。

【0055】この銅含有共沈触媒における各元素の比は、Cu：Zn：Al＝1：2：0.5（モル比）であった。この触媒を以下の実施例および比較例において使

用した。

【0056】（実施例1）16〜32メッシュに成型した前記銅含有共沈触媒5ccと不活性なシリコンカーバイド（SiC）10ccとを混合して石英ガラス製の反応管に充填して触媒層を形成した。このときの触媒層の長さは約8cmであった。そして、この石英ガラス製の反応管を、所定の温度に自動制御可能な電気炉内に配置した。

【0057】前記触媒層を使用する前に300℃で2時間水素還元を行なった後、N₂ガス中で、反応管を加熱するために設定した炉内部の温度（以下、炉加熱温度と称する。）を220℃に保持した。

【0058】次に、前記石英ガラス製の反応管内に形成した触媒層の中心部に熱電対の保護管を挿入し、前記保護管内に熱電対を挿入すると共にこれを上下させることにより、前記触媒層内における、触媒層の入口から1cm（触媒層における入口部）、4cm、7cm（触媒層における出口部）の各点における温度を測定した。前記3点における温度の平均値を平均触媒温度とした。

【0059】そして、メタノールと酸素と水とからなり、メタノール1モルに対し水が1.6モルであり、メタノール1モルに対し酸素が0.3モルである原料ガスを、メタノールの供給速度（LHSV）が4.3h⁻¹、反応圧力が常圧である条件にて、前記触媒層に導入し反応させた。そして、触媒層における温度分布が安定するまで約5分間、前記炉加熱温度を220℃に保持した。

【0060】その後、炉加熱温度を200℃に下げ、1時間経過後、反応中の触媒層における温度分布を測定した後、生成ガスの分析を行なった。その結果を表1に示した。結果としては、70.0%という高い割合で水素ガスを含有する水素含有ガスを得ると共に、100%という高いメタノール転化率を維持しつつ、乾きガス中のCO濃度を0.5%という低い値に抑えることができた。

【0061】（実施例2）炉加熱温度を220℃から200℃に下げたのを、220℃から150℃に下げた外は実施例1と同様にして水素含有ガスの製造した。その結果を表1に示した。結果としては、70.0%という高い割合で水素ガスを含有する水素含有ガスを得ると共に、99.5%という高いメタノール転化率を維持しつつ、乾きガス中のCO濃度を0.4%という低い値に抑えることができた。

【0062】（実施例3）炉加熱温度を220℃から200℃に下げたのを、220℃から120℃に下げた外は実施例1と同様にして水素含有ガスの製造した。その結果を表1に示した。結果としては、69.8%という高い割合で水素ガスを含有する水素含有ガスを得ると共に、99.4%という高いメタノール転化率を維持しつつ、乾きガス中のCO濃度を0.4%という低い値に抑えることができた。

【0063】（実施例4）炉加熱温度を220℃から200℃に下げたのを、220℃から100℃に下げた外は実施例1と同様にして水素含有ガスの製造した。その結果を表1に示した。結果としては、69.9%という高い割合で水素ガスを含有する水素含有ガスを得ると共に、92.5%という高いメタノール転化率を維持しつつ、乾きガス中のCO濃度を0.3%という低い値に抑えることができた。

【0064】（実施例5）炉加熱温度を220℃から200℃に下げたのを、外部から熱供給するのを停止し、220℃から自然に温度が低下するようにした外は実施例1と同様にして水素含有ガスの製造した。その結果を表1に示した。結果としては、69.9%という高い割合で水素ガスを含有する水素含有ガスを得ると共に、82.6%という高いメタノール転化率を維持しつつ、乾きガス中のCO濃度を0.3%という低い値に抑えることができた。

【0065】（比較例1）炉加熱温度を220℃から200℃に下げたのを、220℃に維持した外は実施例1と同様にして水素含有ガスの製造した。その結果を表1に示した。結果としては、69.5%という低い割合で水素ガスを含有する水素含有ガスしか得ることができず、また、メタノール転化率は100%と高かったものの、乾きガス中のCO濃度も1.0%という高い値になった。

【0066】実施例1乃至5および比較例1の結果より、炉加熱温度を低下させず、触媒層における出口部の温度を200℃以下にしない場合には、水素ガスの生成効率が悪く、副生物たるCOの生成を低く抑えることができないことがわかる。

【0067】（実施例6）原料ガスを導入するときの炉加熱温度である220℃を110℃に代えた外は実施例1と同様にして水素含有ガスの製造した。結果としては、反応前の平均触媒温度は108℃であったが、反応が開始すると3〜4分後に触媒層における入口部の温度は約300℃に達した。その後、反応は定常状態となり、水素含有ガスを効率よく製造することができた。

【0068】（比較例2）炉加熱温度を110℃から95℃に代えた外は実施例6と同様にして水素含有ガスの製造した。結果としては、原料ガスを導入しても触媒層の温度の上昇および水素含有ガスの生成は認められなかった。

【0069】実施例6および比較例2の結果より、原料ガスを触媒層に導入する前に炉加熱温度を予め100℃以上に加熱しない場合には、触媒層に原料ガスを導入しても、水素含有ガスの生成反応が開始しないことがわかる。

【0070】この発明における条件で反応を行なうと、メタノール転化率を高い値を維持しつつ、CO濃度を低く抑えて、経済的にかつ効率よく、水素ガスの濃度の高

い水素含有ガスを生成することができる。

【表1】

【0071】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
原料導入開始時の 反応管加熱温度 (°C)		220	220	220	220	220	220
反応中の 反応管加熱温度 (°C)		200	150	120	100	外部加熱なし	220
反 応 中	触媒層入口温度 (°C)	352	316	298	294	280	373
	触媒層出口温度 (°C)	198	148	118	98	65	232
	平均触媒層温度 (°C)	265	205	185	165	135	298
メタノール転化率 (%)		100	99.5	99.4	92.5	82.6	100
生成ガス 組成 ¹⁾ (vol%)	H ₂	70.0	70.0	69.8	69.9	69.9	69.5
	CO	0.5	0.4	0.4	0.3	0.3	1.0
	CO ₂	29.5	29.6	29.8	29.8	29.8	29.5
	その他 ²⁾	0	0	0	0	0	0

1) 乾きガスの組成

2) 気相および液相ともにアルデヒド、ギ酸、エーテル等の副生は認められなかった。

【0072】

【発明の効果】この発明によると、固体高分子燃料電池、リン酸型燃料電池等の燃料製造に好適であり、高いメタノール転化率を維持しつつCOの生成を低く抑える

ことができ、また、外部から供給する熱量を少なくすることができるので、経済的にかつ効率よく水素含有ガスを製造することができる水素含有ガスの製造方法を提供することができる。